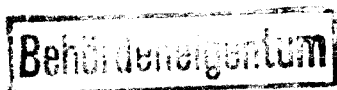


⑤

Int. Cl. 2:

C 07 D 241/06

①⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



DE 27 36 230 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 27 36 230

⑫

Aktenzeichen: P 27 36 230.7

⑬

Anmeldetag: 11. 8. 77

⑭

Offenlegungstag: 16. 2. 78

③

Unionspriorität:

⑫ ⑬ ⑭

13. 8. 76 Japan 96020-76

⑤④

Bezeichnung: 1,2-Dihydropyrazin-Derivate

⑦①

Anmelder: Nippon Soda Co., Ltd.; Sagami Chemical Research Center; Tokio

⑦④

Vertreter: Vossius, V., Dr.; Vossius, D., Dipl.-Chem.; Hiltl, E., Dr.; Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦②

Erfinder: Ohtsuka, Yozo, Sagamihara, Kanagawa; Ito, Masaru, Toyama; Tomita, Nobuo, Tonami, Toyama (Japan)

Recherchenantrag gem. § 28 a PatG ist gestellt

DE 27 36 230 A 1

VOSSIUS · VOSSIUS · HILTL
PATENTANWÄLTE

SIEBERTSTRASSE 4 · 8000 MÜNCHEN 86 · PHONE: (089) 47 40 75
CABLE: BENZOLPATENT MÜNCHEN · TELEX 5-29483 VOPAT D

2736230

5 u.Z.: M 307 (Vo/kä)
Case: FS/ 1-8

11. AUG 1977

NIPPON SODA CO., LTD.,
Tokyo, Japan

und

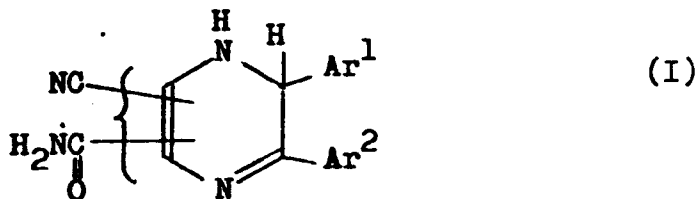
10 SAGAMI CHEMICAL RESEARCH CENTER
Tokyo, Japan

" 1,2-Dihydropyrazin-Derivate "

Priorität: 13. 8. 1976, Japan, Nr. 96 020/76

15 P a t e n t a n s p r ü c h e

1. 1,2-Dihydropyrazin-Derivate der allgemeinen Formel I



in der Ar¹ und Ar² organische Reste darstellen.

25 2. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I,
in der Ar¹ und Ar² gegebenenfalls substituierte aromatische
Reste darstellen.

2736230

- 1 3. Verbindungen nach Anspruch 2 der allgemeinen Formel I,
in der Ar^1 und Ar^2 Phenylgruppen, kondensierte aromatische
Gruppen oder heteroaromatische Reste darstellen, die gegeben-
nenfalls substituiert sind.
- 5
4. Verbindungen nach Anspruch 2 oder 3 der allgemeinen For-
mel I, in der die Substituenten niedere Alkyl- oder Alkoxy-
reste, Nitro- oder Cyanogruppen, Halogenatome, Aldehydgrup-
pen, niedere Alkenyl- oder niedere Alkylidendioxyreste oder
10 Aminogruppen bedeuten.
5. Verbindungen nach Anspruch 3 der allgemeinen Formel I,
in der Ar^1 und Ar^2 Phenylgruppen darstellen.
- 15 6. Verbindungen nach Anspruch 3 der allgemeinen Formel I,
in der einer der Reste Ar^1 und Ar^2 eine Phenylgruppe und der
andere Rest einen kondensierten aromatischen Rest, einen nie-
deren Alkylphenylrest, eine Cyanphenyl-, Halogenphenyl-,
Nitrophenyl-, niedere Alkoxyphenyl-, niedere Alkylidendioxy-
20 phenyl- oder Formylphenylgruppe darstellt.
7. Verbindungen nach Anspruch 3 der allgemeinen Formel I,
in der einer der Reste Ar^1 und Ar^2 eine Halogenphenylgruppe
und der andere Rest eine Cyanphenyl- oder Aminophenylgruppe
25 darstellt.
8. Verbindungen nach Anspruch 3 der allgemeinen Formel I,
in der einer der Reste Ar^1 und Ar^2 einen niederen Alkylphe-

- 1 nylrest und der andere Rest eine Nitrophenyl-, ²⁷³⁶²³⁰Formylphenyl- oder Cyanphenylgruppe darstellt.
9. Verbindungen nach Anspruch 3 der allgemeinen Formel I,
5 in der einer der Reste Ar^1 und Ar^2 eine Furylgruppe und der andere Rest einen kondensierten aromatischen Rest, eine niedere Alkoxyphenyl-, Furyl-, Cyanphenyl- oder Nitrophenylgruppe darstellt.
- 10 10. Verbindungen nach Anspruch 3 der allgemeinen Formel I, in der einer der Reste Ar^1 und Ar^2 eine Cyanphenylgruppe und der andere Rest eine niedere Alkoxyphenylgruppe darstellt.
11. Verbindungen nach Anspruch 3 der allgemeinen Formel I,
15 in der einer der Reste Ar^1 und Ar^2 eine Phenylgruppe und der andere Rest eine Phenyl-, niedere Alkylphenyl-, Nitrophenyl-, Cyanphenyl- oder Halogenphenylgruppe oder einen kondensierten aromatischen Rest darstellt.
- 20 12. Verbindungen nach Anspruch 3 der allgemeinen Formel I, in der einer der Reste Ar^1 und Ar^2 eine Furylgruppe und der andere Rest eine Nitrophenyl-, Cyanphenyl-, niedere Alkoxyphenyl- oder Furylgruppe oder einen kondensierten aromatischen Rest darstellt.
- 25 13. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I, in der einer der Reste Ar^1 und Ar^2 einen aromatischen Rest und der andere Rest einen nicht aromatischen Rest darstellt,

2736230

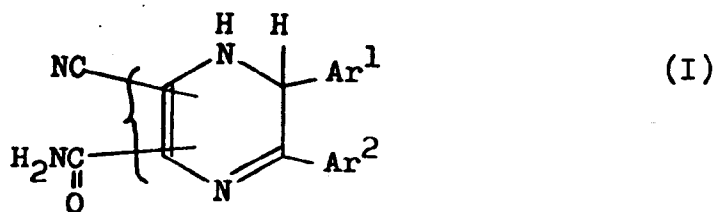
1 die gegebenenfalls substituiert sind.

14. Verbindungen nach Anspruch 13 der allgemeinen Formel I,
in der einer der Reste Ar^1 und Ar^2 eine Cyanphenylgruppe und
5 der andere Rest eine 1,8(9)-p-Menthadienylgruppe darstellt.

15. Verbindungen nach Anspruch 13 der allgemeinen Formel I,
in der einer der Reste Ar^1 und Ar^2 eine Nitrophenylgruppe
und der andere Rest einen niederen Alkylrest darstellt.

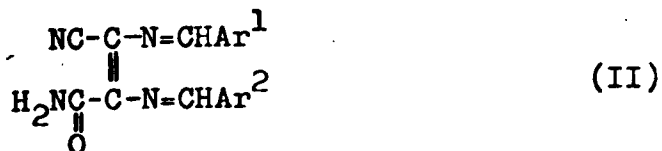
10

16. Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dihydropyrazin-Deriva-
ten der allgemeinen Formel I



in der Ar^1 und Ar^2 organische Reste darstellen, dadurch ge-
kennzeichnet, daß man entweder

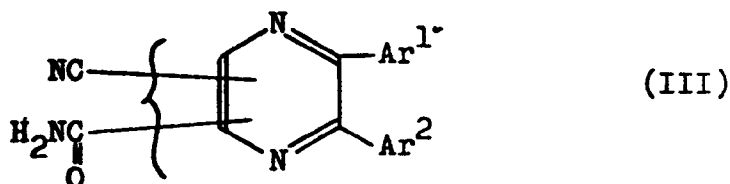
20 (a) ein Carboxamid der allgemeinen Formel II



25 in der Ar^1 und Ar^2 die vorstehende Bedeutung haben, in Ge-
genwart eines polaren Lösungsmittels auf Temperaturen
von höchstens 100°C erhitzt, oder

(b) ein disubstituiertes Cyanopyrazincarboxamid der allge-

1 meinen Formel III

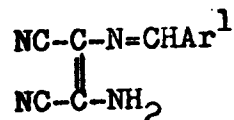


5

in der Ar^1 und Ar^2 die vorstehende Bedeutung haben, in einem polaren Lösungsmittel mit Natriumborhydrid partiell hydriert.

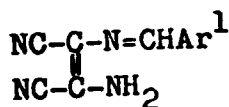
10 17. Verfahren nach Anspruch 16 (a), dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen von 50 bis 100°C in Abwesenheit einer basisch reagierenden Verbindung durchführt.

15 18. Verfahren nach Anspruch 16 (a) oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß man ein durch Umsetzung einer Schiff-Base der allgemeinen Formel



20 mit einem Aldehyd der allgemeinen Formel Ar^2CHO , in der Ar^2 die in Anspruch 16 angegebene Bedeutung hat, erhaltenes Carboxamid der allgemeinen Formel II einsetzt.

25 19. Verfahren nach Anspruch 16 (a), dadurch gekennzeichnet, daß man eine Schiff-Base der allgemeinen Formel



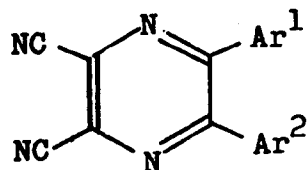
2736230

1 mit einem Aldehyd der allgemeinen Formel Ar^2CHO , in der Ar^2
die in Anspruch 16 angegebene Bedeutung hat, bei Temperatu-
ren unterhalb 50°C unter basischen Bedingungen in Gegenwart
eines polaren Lösungsmittels umgesetzt und daß das Carboxamid
5 enthaltende Reaktionsgemisch ohne Isolierung des Carboxamids
bei Temperaturen unterhalb 50°C unter basischen Bedingungen
in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels weiter umgesetzt.

20. Verfahren nach Anspruch 16 bis 19, dadurch gekennzeich-
10 net, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel II einsetzt,
in der Ar^1 und Ar^2 gegebenenfalls substituierte aromatische
Reste bedeuten.

21. Verfahren nach Anspruch 16 (b), dadurch gekennzeichnet,
15 daß man die partielle Hydrierung bei Temperaturen von 0 bis
 50°C durchführt.

22. Verfahren nach Anspruch 16 (b), dadurch gekennzeichnet,
daß das disubstituierte Cyanopyrazincarboxamid der allgemei-
20 nen Formel III durch Umsetzung eines disubstituierten Dicya-
nopyrazins der allgemeinen Formel



25 in der Ar^1 und Ar^2 organische Reste darstellen, mit Wasser-
stoffperoxid in Wasser oder in einem wasserhaltigen polaren
Lösungsmittel und in Gegenwart eines Alkalimetallsalzes,

1 eines Erdalkalimetallsalzes oder eines Ammoniumsalzes eines
Übergangsmetalloxids als Katalysator hergestellt worden
ist.

5 23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß
ein disubstituiertes Dicyanopyrazin der angegebenen allgemei-
nen Formel eingesetzt worden ist, in der Ar¹ und Ar² gegeb-
enfalls substituierte aromatische Reste bedeuten.

10

15

20

25

- 5 u.Z.: M 307
Case: FS/ 1-8

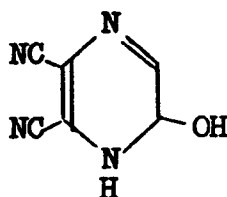
NIPPON SODA CO., LTD.
Tokyo, Japan

und

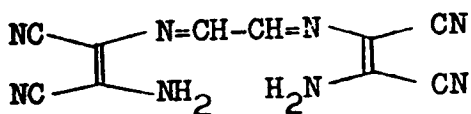
- 10 SAGAMI CHEMICAL RESEARCH CENTER
Tokyo, Japan

" 1,2-Dihydropyrazin-Derivate "

- 15 Einige natürlich vorkommende Pigmente enthalten in ihrem Molekül einen Pyrazinring. Pteridin-Derivate sowie Luciferin aus dem Glühwürmchen *Cypridina hilgendorffii* enthalten in ihrem Molekül eine 1,4-Dihydropyrazingruppe.
- 20 In der US-PS 2 200 689 sind heterocyclische Pyrazinocyaninfarbstoffe beschrieben, die durch Kondensation von Diaminomaleinsäuredinitril mit 1,2-Dicarbonylverbindungen hergestellt werden. Die Umsetzung von Diaminomaleinsäuredinitril mit Glyoxal verläuft anscheinend über ein rotgefärbtes Zwischenprodukt, das nicht mit Phenylhydrazin reagiert, und somit auf das Fehlen einer Carbonylgruppe hinweist. Für diese Verbindung wurde von L.E. Hinkel u. Mitarb., J.Chem. Soc., 1937, S. 1432, folgende Strukturformel vorgeschlagen:

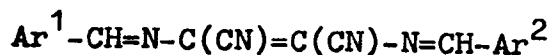


Die 1,2-Dihydropyrazin-Struktur scheint unwahrscheinlich zu sein, da F.D. Popp, Heterocyclic Chem., Bd. 11 (1974), S. 79, bei dieser Umsetzung ein gelbes Zwischenprodukt folgender Formel

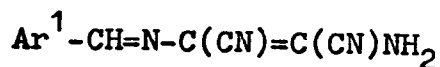


isolierte; diese Verbindung ist wahrscheinlich die gleiche Verbindung, wie die rotgefärbte Substanz.

In den US-PSen 3 912 724 und 3 914 276 sind Bisanil-Dispersionsfarbstoffe der allgemeinen Formel



beschrieben, die unter anderem durch Umsetzung von Monoanil-Derivaten von Diaminomaleinsäuredinitril der allgemeinen Formel

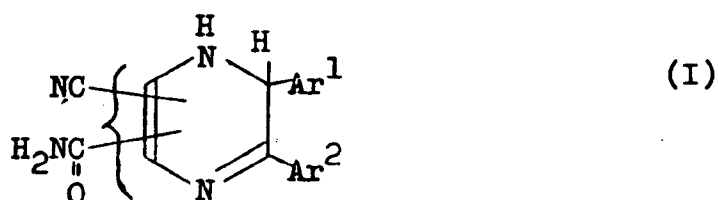


mit 2 Mol eines unterschiedlichen aromatischen Aldehyds der allgemeinen Formel Ar^2CHO in einem organischen Lösungsmittel und in Gegenwart eines sekundären oder tertiären Amins als Katalysator und unter gleichzeitiger azeotroper Abdestillation des bei der Kondensationsreaktion (75 bis 80°C) entstandenen

1 Reaktionswassers hergestellt werden. In diesen Patentschriften ist beschrieben, daß das Verfahren ein Produktgemisch liefert, das sowohl symmetrische als auch unsymmetrische Verbindungen enthält. Deshalb besteht das bevorzugte Verfahren
 5 in einem vierstufigen Verfahren, nämlich der Herstellung und Reduktion des Monoanils, der Kondensation mit dem zweiten Aldehyd und der Oxidation zu den Bisanil-Verbindungen. Diese Bisanil-Verbindungen enthalten offenkettige Azomethinbindungen, die bekanntlich hydrolyseempfindlich sind und keine Nei-
 10 gung zur Ringschlußreaktion zu Dihydropyrazin-Verbindungen zeigen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, 1,2-Dihydropyrazin-Derivate sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung zu schaffen.
 15 Diese 1,2-Dihydropyrazin-Derivate sind wertvolle Farbstoffe sowie wertvolle organische Zwischenprodukte.

Gegenstand der Erfindung sind somit 1,2-Dihydropyrazin-Derivate der allgemeinen Formel I



25 in der Ar¹ und Ar² organische Reste darstellen. Die geschwungene Klammer bei der Nitril- und Carbonamidgruppe bedeutet, daß die Stellung dieser Gruppen vertauscht werden kann. Vorzugsweise bedeuten die Reste Ar¹ und Ar² gegebenenfalls

1 substituierte Phenylgruppen, kondensierte aromatische Reste
oder 5-gliedrige oder 6-gliedrige heteroaromatische Reste.

5 Sofern die Reste Ar^1 und/oder Ar^2 substituiert sind, sind die
Substituenten vorzugsweise niedrigere Alkyl- oder Alkoxyreste,
Nitro- oder Cyangruppen, Halogenatome oder Amidreste. Die
Zahl und die Stellung der Substituenten an den Resten Ar^1 und/
oder Ar^2 ist nicht kritisch.

10 Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der
(a) sowohl Ar^1 als auch Ar^2 Phenylgruppen darstellen,

(b) entweder Ar^1 oder Ar^2 eine Phenylgruppe und der andere
Rest einen kondensierten aromatischen Rest, eine niedrigere
Alkylphenyl-, Cyanphenyl-, Halogenphenyl-, Nitrophenyl-
15 oder niedrigere Alkoxyphenylgruppe, eine niedrigere Alkyliden-
dioxyphenyl- oder Formylphenylgruppe darstellt;

(c) einer der Reste Ar^1 und Ar^2 ist eine Halogenphenylgruppe
und der andere Rest eine Cyanphenyl- oder Aminophenyl-
gruppe;

20 (d) einer der Reste Ar^1 und Ar^2 ist eine niedrigere Alkylphenyl-
gruppe und der andere Rest eine Nitrophenyl-, Formyl-
phenyl- oder Cyanphenylgruppe;

(e) einer der Reste Ar^1 und Ar^2 ist eine Furylgruppe und der
andere Rest ein kondensierter aromatischer Rest, eine
25 niedrigere Alkoxyphenyl-, Furyl-, Cyanphenyl- oder Nitrophe-
nylgruppe;

(f) einer der Reste Ar^1 und Ar^2 ist eine Cyanphenylgruppe und
der andere Rest eine niedrigere Alkoxyphenylgruppe;

- 1 (g) einer der Reste Ar^1 und Ar^2 ist eine Phenylgruppe und
der andere Rest eine Phenyl-, niedere Alkylphenyl-,
Nitrophenyl-, Cyanphenyl- oder Halogenphenylgruppe oder
eine kondensierte aromatische Gruppe;
- 5 (h) einer der Reste Ar^1 und Ar^2 ist eine Furylgruppe und der
andere Rest eine Nitrophenyl-, Cyanphenyl-, niedere Alk-
oxyphenyl- oder Furylgruppe oder ein kondensierter aroma-
tischer Rest;
- (i) einer der Reste Ar^1 und Ar^2 ist eine Cyanphenylgruppe
10 und der andere Rest eine 1,8(9)-p-Menthadienylgruppe und
(j) einer der Reste Ar^1 und Ar^2 ist eine Nitrophenylgruppe
und der andere Rest ein niederer Alkylrest.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I sind wertvolle
15 Farbstoffe mit meist gelben klaren Farbtönen. Die Verbindun-
gen fluoreszieren und zeigen eine Lumineszenz von grün bis
gelb. Im Gegensatz zu den vorstehend beschriebenen Schiff-
Basen zeigen die Verbindungen der Erfindung selbst im direk-
ten Sonnenlicht nur eine geringe oder keine Verfärbung. Dies
20 beruht vermutlich darauf, daß die Verbindungen der Erfindung
im Gegensatz zu Schiff-Basen durch eine Dihydropyrazin-Ring-
struktur stabilisiert sind. Die Verbindungen der Erfindung
behalten ihre leuchtenden Farben im Gemisch mit weißen Pig-
menten, wie Zinkoxid, bei.

25 Die Verfahren zur Herstellung der 1,2-Dihydropyrazin-Deriva-
te der allgemeinen Formel I können grob in zwei Verfahrens-
weisen unterteilt werden, die nachstehend erläutert werden.

1 A) Cyclisation

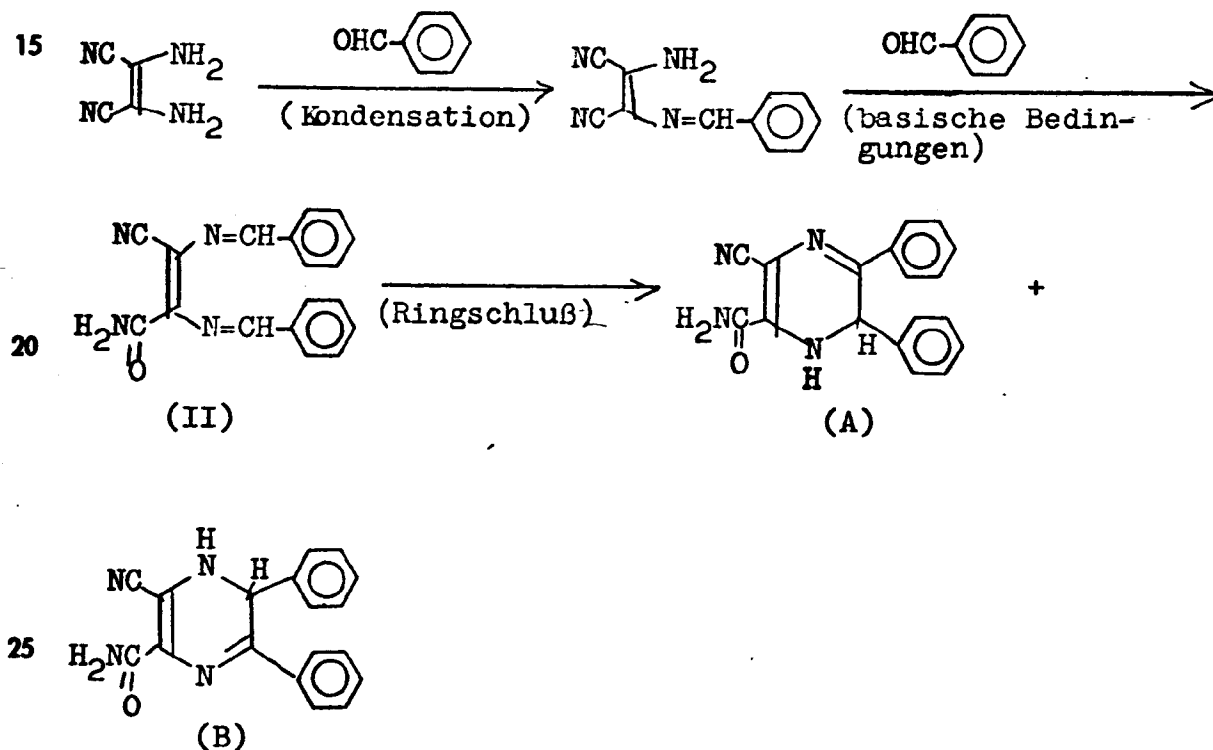
Da die Ausgangsverbindungen, d.h. die Carboxamide der nachstehend angegebenen allgemeinen Formel II, neue Verbindungen sind, wird die Herstellung der 1,2-Dihydropyrazin-Derivate
5 der allgemeinen Formel I ausgehend von Diaminomaleinsäuredinitril erläutert. Diese Verbindung ist ein technisches Produkt.

Die 1,2-Dihydropyrazin-Derivate der allgemeinen Formel I
10 lassen sich aus Diaminomaleinsäuredinitril und Aldehyden herstellen. Nach R.W. Begland u.Mitarb., J. Org. Chem., Bd. 39 (1974), S. 2341, können Schiff-Basen von Diaminomaleinsäuredinitril durch Umsetzung von Diaminomaleinsäuredinitril mit
15 Aldehyden hergestellt werden. Bei dieser Umsetzung entsteht als Nebenprodukt Wasser. Die Umsetzung ist somit eine Kondensationsreaktion. Bei der weiteren Umsetzung der entstandenen Schiff-Base mit einem Aldehyd unter basischen Bedingungen erfolgt überraschenderweise eine neuartige Additions- und Umlagerungsreaktion anstelle der vorstehend beschriebenen
20 Wasserabspaltung, wobei eine Verbindung entsteht, die eine Amidgruppe enthält. Die 1,2-Dihydropyrazin-Derivate der allgemeinen Formel I können durch Ringschluß der Amidverbindung nach Isolierung oder ohne Isolierung aus dem Reaktionsgemisch hergestellt werden. Wenn die Amidverbindung aus dem
25 Reaktionsgemisch nicht isoliert wird, kann die Ringschlußreaktion unter basischen Bedingungen in einem polaren Lösungsmittel, wie einem Alkohol oder Acetonitril, erreicht werden. Das Reaktionsgemisch kann gerührt oder stehengelassen

sen werden. Wenn die Amidverbindung isoliert wird, kann die Ringschlußreaktion zum 1,2-Dihydropyrazin-Derivat der allgemeinen Formel I nach dem Auflösen der Amidverbindung in einem polaren Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder Acetonitril, und Rühren oder Stehenlassen bewirkt werden. Die Umsetzung kann durch Erwärmen oder Erhitzen beschleunigt werden.

Wenn die Reste Ar^1 und Ar^2 Phenylgruppen darstellen, kann die Umsetzung durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Reaktionsschema (I):



1 Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel II
durch Kondensation mit einem Aldehyd wird im allgemeinen bei
Temperaturen unterhalb 50°C und vorzugsweise unterhalb Raum-
temperatur durchgeführt. Die Reaktionszeit hängt von den Re-
5 aktionsbedingungen ab. Im allgemeinen beträgt sie einige Mi-
nuten bis zu mehreren Stunden. Die Ringschlußreaktion kann in
einem verhältnismäßig breiten Temperaturbereich durchgeführt
werden, doch wird im allgemeinen bei Temperaturen unterhalb
Raumtemperatur gearbeitet. Wenn die zweite Stufe des Verfah-
10 rens unter sauren Bedingungen durchgeführt wird, entsteht
nicht das Amid der allgemeinen Formel II sondern das in den
US-PSen 3 912 724 und 3 914 276 beschriebene Bisanildi-
nitril. Die Kondensation unter sauren Bedingungen erfordert
schärfere Reaktionsbedingungen als das erfindungsgemäße Kon-
15 densationsverfahren, und es bilden sich dunkel gefärbte Ne-
benprodukte. Wenn die Reste Ar¹ und Ar² verschieden sind,
entsteht ein Gemisch von Produkten durch Austauschreaktion
der Schiff-Base mit dem Aldehyd; vgl. P.S. Robertson und
J. Waughan, J. Am. Chem. Soc., Bd. 80 (1958), S. 2691. Derar-
20 tige unerwünschte Nebenreaktionen werden im erfindungsgemäßen
Verfahren vermieden.

Das im Reaktionsschema (I) erhaltene Produkt ist ein Gemisch
der Isomeren der Formel (A) und (B). Die reinen Verbindungen
25 können durch fraktionierte Umkristallisation erhalten werden,
die in den Ausführungsbeispielen beschrieben ist. Für prakti-
sche Zwecke wird jedoch gewöhnlich das Gemisch der Isomeren
verwendet. Die Unterscheidung und Identifizierung der Isome-

ren kann durch Vergleich ihrer NMR-Spektren, IR-Spektren und Fluoreszenz-Spektren durchgeführt werden. Ihre Struktur steht fest, da beide Verbindungen (A) und (B) bei der Oxidation mit Wasserstoffperoxid 5,6-Diphenyl-3-cyanpyrazin-2-carboxamid liefern. Die Struktur dieser Verbindung wird durch unabhängige Synthese aus Diaminomaleinsäuredinitril und Dibenzoyl bestätigt.

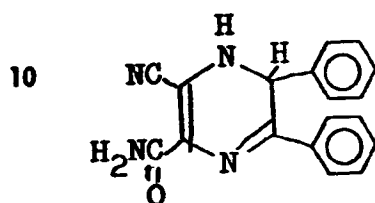
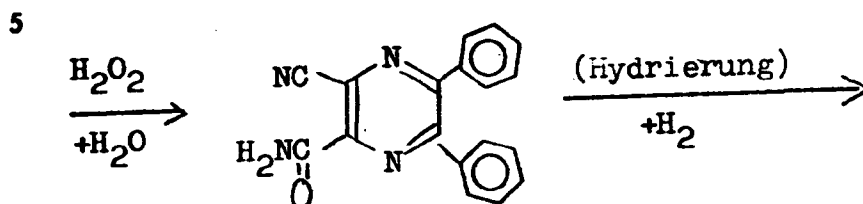
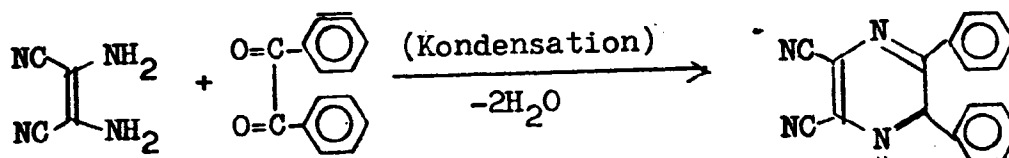
Die Carboxamide der allgemeinen Formel II sind neue Verbindungen, die nicht nur wertvolle Zwischenprodukte sondern auch Farbstoffe darstellen.

B) Partielle Reduktion

Die zur partiellen Reduktion eingesetzten 5,6-disubstituierten 3-Cyanpyrazin-2-carboxamide der nachstehend angegebenen allgemeinen Formel III sind neue Verbindungen. Deshalb wird das erfindungsgemäße Verfahren ausgehend von Diaminomaleinsäuredinitril erläutert.

Wenn die Reste Ar^1 und Ar^2 Phenylgruppen darstellen, kann das Verfahren durch folgendes Reaktionsschema erläutert werden:

1 Reaktionsschema (II)



15 Bekanntlich entsteht bei der Umsetzung von Diaminomalein-
säuredinitril mit einem disubstituierten Glyoxal der allge-
meinen Formel Ar¹COCOAr², in der Ar¹ und Ar² die vorstehend
angegebene Bedeutung haben, 5,6-disubstituierte 2,3-Dicyan-
pyrazine; vgl. L.E. Hinkel u.Mitarb., J.Chem.Soc., 1937,
20 S. 1432.

Eine der Cyangruppen des disubstituierten 2,3-Dicyanpyrazins
wird sodann zum 5,6-disubstituierten 3-Cyanpyrazin-2-carbox-
amid verseift.

25 Die bekannten Methoden der Hydrolyse der Cyangruppe einer
Cyanverbindung zu einer Carboxamidverbindung können grob in
vier Verfahrensweisen unterteilt werden. In der ersten Metho-

de wird eine starke Säure und in der zweiten Methode eine starke Base verwendet. Diese Verfahren können nur bei solchen Verbindungen angewendet werden, die im Übrigen unter den Reaktionsbedingungen stabil sind. Häufig werden die Cyangruppen bis zur Carboxylgruppe hydrolysiert. Infolgedessen sind diese Methoden zur partiellen Hydrolyse von Verbindungen mit mehreren Cyangruppen zu einer Carboxamidgruppe unbefriedigend. Die dritte Methode zur partiellen Hydrolyse einer Cyanverbindung unter Verwendung einer Übergangsmetallverbindung (vgl. S. Pwaskewas, Synthesis, 1974, S. 574), läßt sich nur bei sehr wenigen Cyanverbindungen anwenden, sie erfordert häufig spezielle Behandlungsbedingungen und kann daher kaum als allgemeines Verfahren angesehen werden. Die vierte Methode, bei der Wasserstoffperoxid unter basischen Bedingungen eingesetzt wird, ist als Badziszewsky-Reaktion bekannt. Diese Reaktion läßt sich unter milden Bedingungen durchführen. Die Umsetzung verläuft sehr rasch. Sie ist von S.R. Sandler und W. Karo, "Organic Functional Group Preparations", Academic Press, New York, (1968), S. 295 beschrieben. Aber selbst nach diesem Verfahren ist es häufig nicht möglich, Cyangruppen selektiv zu hydrolysieren, weil die Umsetzung basische Bedingungen erfordert. Es ist ersichtlich, daß die Cyangruppe unter basischen Bedingungen leicht vollständig hydrolysiert werden kann.

Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß man 5,6-disubstituierte 2,3-Dicyanpyrazine selektiv und partiell zu den entsprechenden 5,6-disubstituierten 3-Cyanpyrazin-2-carboxami-

- 1 den hydrolysieren kann, wenn man die Umsetzung mit Wasserstoffperoxid in Wasser oder in einem wasserhaltigen polaren Lösungsmittels und in Gegenwart eines Alkalimetallsalzes, eines Erdalkalimetallsalzes oder eines Ammoniumsalzes eines
- 5 Übergangsmetalloxids als Katalysator durchführt. Nach diesem Verfahren gelingt es, reine 5,6-disubstituierte 3-Cyanpyrazin-2-carboxamide in sehr hohen Ausbeuten herzustellen.

- Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren
- 10 polaren Lösungsmittel sind Wasser, wasserhaltige aliphatische Alkohole, Ketone, cyclische Äther, Dimethylacetamid, Dimethylformamid und Nitromethan. Äthanol ist besonders bevorzugt. Das Lösungsmittel wird in einer Menge von 3 bis 100 Gewichtsteilen, vorzugsweise 5 bis 50 Gewichtsteilen pro Ge-
- 15 wichtsteil Dicyanpyrazin eingesetzt. Die Umsetzung verläuft auch, wenn die Menge des Lösungsmittels außerhalb dieses Bereichs liegt, doch ist dies nicht bevorzugt, weil die Reaktionsgeschwindigkeit infolge der niedrigen Katalysatorkonzentration zu gering ist. Andererseits können Nebenreak-
- 20 tionen ablaufen, wenn die Katalysatorkonzentration zu hoch ist.

- Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Alkalimetallsalze, Erdalkalimetallsalze oder Ammoniumsalze von Übergangsmetal-
- 25 oxiden sind das Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz von Wolframsäure, das Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz von Molybdänsäure, das Natrium- oder Kaliumsalz der Tellursäure, Selensäure, Chromsäure oder Antimonsäure, und das Na-

- 1 Natriumsalz der Vanadinsäure. Natrium- oder Ammoniummolybdat ist bevorzugt, weil es besonders wirksam und leicht zugänglich ist. Der Katalysator wird in einer Menge von 0,1 bis 100 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf das Dicyanpyrazin, eingesetzt. Wasserstoffperoxid wird in einer Menge von 0,1 bis 10 Gewichtsteilen, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gewichtsteilen pro 1 Gewichtsteil Dicyanpyrazin eingesetzt. Ein großer Überschuß an Wasserstoffperoxid verursacht Nebenreaktionen, während bei Verwendung geringerer Mengen die Ausbeute absinkt. Als Wasserstoffperoxidquelle wird gewöhnlich 30prozentige wäßrige Wasserstoffperoxidlösung eingesetzt.

- 15 Im allgemeinen wird die Reaktionstemperatur im Bereich von 5 bis 50°C, vorzugsweise 15 bis 30°C gehalten, und die Reaktionszeit beträgt 2 bis 50 Stunden, vorzugsweise 10 bis 30 Stunden.

- 20 Die erhaltenen 5,6-disubstituierten 3-Cyanpyrazin-2-carboxamide werden mit einem Reduktionsmittel, vorzugsweise Natriumborhydrid, zu den 1,2-Dihydropyrazin-Derivaten der allgemeinen Formel I reduziert. Diese Hydrierung wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 50°C durchgeführt.

- 25 Auch bei diesem Verfahren wird ein Gemisch der Isomeren (A) und (B) erhalten. Wenn die Reste Ar^1 und Ar^2 verschieden sind, ist theoretisch die Bildung von vier Isomeren möglich, ebenso wie im Falle des Reaktionsschemas (I). Die der

- 1 Schiff-Basen-Struktur nächstliegende Cyangruppe, nämlich diejenige, die am α -Kohlenstoffatom der $-N=C$ -Bindung der Schiff-Base steht, wird bevorzugt zur Carboxamidgruppe reduziert. Sofern zusätzlich ein stark polarer Substituent im
- 5 Molekül vorliegt, mit anderen Worten, wenn der aromatische Rest Ar^1 oder Ar^2 durch stark polare Gruppen, wie Nitro- oder Cyangruppen substituiert ist, fällt gewöhnlich das Dihydropyrazin an, bei dem die Doppelbindung an der Stelle beibehalten ist, wo die aromatische Gruppe mit dem stark polaren
- 10 Substituenten eingeführt worden ist. Dementsprechend fällt hauptsächlich ein Isomer an. Dies geht aus den Ausführungsbeispielen hervor.

Es wurde festgestellt, daß die gemäß Reaktionsschema (I) und

15 Reaktionsschema (II) hergestellten Verbindungen identisch sind. Dies ist ein weiteres Indiz für die Struktur der Verbindungen der allgemeinen Formel I.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

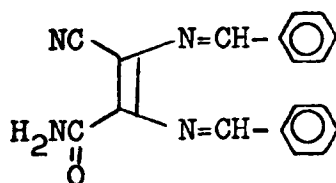
20

B e i s p i e l 1

5,88 g (0,03 Mol) Benzylidendiaminomaleinsäuredinitril und 3,18 g (0,03 Mol) Benzaldehyd werden in 20 ml Äthanol gelöst. Sodann wird die Lösung in einem Eisbad abgekühlt und

25 unter Rühren mit 2,53 g (0,025 Mol) Triäthylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten unter Kühlung und weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Fällung wird abfiltriert und der Filterrückstand mit Äthanol

1 gewaschen und an der Luft getrocknet. Es werden 7,20 g
(80 % d. Th.) eines gelben Pulvers erhalten. Durch Auflösen
des Pulvers in wasserfreiem Acetonitril und rasches Um-
kristallisieren werden hellgelbe Kristalle vom F. 163 bis
5 164°C (Zers.) erhalten. Im IR-Absorptionsspektrum der Ver-
bindung als Kaliumbromid-Pressling, zeigen sich Banden bei
3410, 3130 und 1680 cm^{-1} , die der Säureamidgruppe zugeordnet
werden, sowie bei 2200 cm^{-1} , die der Cyangruppe zuzuordnen
ist. Das NMR-Spektrum der Verbindung, gemessen in Dimethyl-
10 sulfoxid- d_6 mit Tetramethylsilan zeigt die Gegenwart von zwei
Arten von Azomethin-Protonen (1,50 τ und 1,27 τ) sowie die
Gegenwart von zwei Arten von Phenylprotonen, die mit einer
ungesättigten -C=N-Bindung in Konjugation stehen. Aufgrund
der Spektren und der Elementaranalyse hat das Produkt folgen-
15 de Struktur:



20

B e i s p i e l 2

Eine Lösung von 8,4 g (0,043 Mol) Benzylidendiaminomalein-
säuredinitril und 5,3 g (0,05 Mol) Benzaldehyd in 150 ml
Äthanol wird in einem Eisbad abgekühlt und mit 4 Tropfen
25 10prozentiger Natronlauge versetzt. Das Reaktionsgemisch
färbt sich hellgelb, und die Temperatur des Reaktionsgemi-
sches steigt um 3 bis 4°C an. Das Reaktionsgemisch wird
1 Stunde bei 0 bis 2°C gerührt. Die entstandene Fällung wird

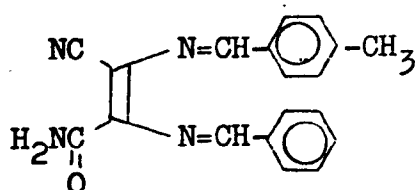
1 abfiltriert und der Filterrückstand mit Äthanol gewaschen
und getrocknet. Es wird die gleiche Verbindung wie in Bei-
spiel 1 in einer Ausbeute von 12,5 g (82,7 % d. Th.) erhal-
ten.

5

B e i s p i e l 3

Eine Lösung von 6,6 g (0,034 Mol) Benzylidendiaminomalein-
säuredinitril und 4,1 g (0,034 Mol) p-Methylbenzaldehyd in
200 ml Methanol wird in einem Eisbad abgekühlt und innerhalb
10 15 Minuten tropfenweise mit 3,6 g (0,036 Mol) Triäthylamin
versetzt. Nach beendeter Zugabe hat sich das Reaktionsgemisch
hellgelb gefärbt. Das Reaktionsgemisch wird weitere 2 Stun-
den unter Eiskühlung gerührt. Sodann wird die entstandene
Fällung abfiltriert, der Filterrückstand zweimal mit kaltem
15 Methanol und weitere zweimal mit warmem Methanol gewaschen
und getrocknet. Es werden 6,3 g (59 % d. Th.) eines gelben
Pulvers erhalten. Ein Teil des Produkts wird in Tetrahydro-
furan gelöst und mit Aktivkohle behandelt und filtriert. Da-
nach wird das Filtrat mit Petroläther versetzt und das Pro-
20 dukt ausgefällt. Es wird eine Verbindung vom F. 154 bis
155°C (Zers.) erhalten, Das IR-Absorptionsspektrum der reinen
Verbindung als Kaliumbromid-Pressling ist praktisch identisch
mit dem des Rohprodukts. Es zeigen sich Banden bei 3450,
3130 und 1695 cm^{-1} , die der Säureamidgruppe zugeschrieben
25 werden, sowie bei 2200 cm^{-1} , die der Cyangruppe zugeordnet
wird. Das NMR-Spektrum der reinen Verbindung, gemessen in Di-
methylsulfoxid- d_6 mit Trimethylsilan als Standard zeigt die
Gegenwart von zwei Azomethinprotonen (1,30 τ und 1,58 τ), die

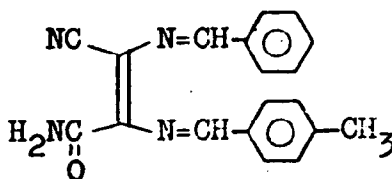
Gegenwart von Protonen eines p-substituierten Phenylrestes in Konjugation mit einer ^{Bindung}-C=N- (2,04 τ , 2,11 τ , 2,59 τ und 2,66 τ), die Gegenwart von Phenylprotonen in Konjugation mit einer -C=N-Bindung, die bei einem um etwa 0,28 ppm höheren magnetischen Feld beobachtet werden, als die entsprechenden Protonen im Benzylidendiaminomaleinsäuredinitril, sowie die Gegenwart der Methylgruppe (7,94 τ). Aufgrund der Spektren und der Elementaranalyse hat die Verbindung folgende Struktur:



Beispiel 4

Eine Lösung von 7,0 g (0,034 Mol) p-Methylbenzylidendiaminomaleinsäuredinitril und 3,6 g (0,034 Mol) Benzaldehyd in 200 ml Methanol wird in einem Eisbad abgekühlt und innerhalb 15 Minuten tropfenweise mit 3,6 g (0,036 Mol) Triäthylamin versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 2 Stunden unter Eiskühlung und weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Sodann wird die entstandene Fällung abfiltriert und der Filtrerrückstand zweimal mit kaltem Methanol und weitere zweimal mit warmem Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Es werden 8,4 g (78,5 % d. Th.) eines gelben Pulvers erhalten. Das Produkt ist nahezu rein, doch wird eine Analysenprobe nochmals aus Tetrahydrofuran umkristallisiert. Es werden gelbe feine Kristalle vom F. 169

- 1 bis 170°C (Zers.) erhalten. Im IR-Spektrum der analysenreinen Probe als Kaliumbromid-Pressling zeigen sich Banden bei 3430, 3170 und 1680 cm⁻¹, die der Gegenwart einer Säureamidgruppe zugeordnet werden, sowie bei 2200 cm⁻¹, die der Gegenwart einer Cyangruppe zugeschrieben wird. Das NMR-Spektrum einer Probe in Dimethylsulfoxid-d₆ mit Trimethylsilan als Standard zeigt die Gegenwart von zwei Arten von Azomethin-Protonen (1,33τ und 1,52τ), die Gegenwart einer Methylgruppe (7,70τ), die Gegenwart von Protonen einer Phenylgruppe in Konjugation mit einer -C=N-Bindung, sowie die Gegenwart von Protonen eines p-Phenylrestes in Konjugation mit einer -C=N-Bindung (1,98τ, 2,05τ, 2,35τ und 2,42τ). Aus den vorstehenden Befunden und der unterschiedlichen Löslichkeit der Verbindung in Lösungsmitteln ergibt sich, daß diese Verbindung eine andere Struktur hat als die Verbindung gemäß Beispiel 3. Die Elementaranalyse dieser Verbindung und der gemäß Beispiel 3 hergestellten Verbindung sind jedoch identisch.
- 20 Aus den vorstehenden Ergebnissen ergibt sich, daß die Verbindung folgende Struktur hat:



B e i s p i e l 5

1 g der gemäß Beispiel 1 oder 2 hergestellten Verbindung wird mit 10 ml Dimethylsulfoxid versetzt und 20 Minuten auf 80°C erwärmt. Sodann wird das Reaktionsgemisch in etwa das 10-fache Volumen Wasser gegossen und stehengelassen. Die entstandene gelbe Fällung wird abfiltriert und der Filterrückstand mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es werden 0,9 g eines gelben Pulvers erhalten. Das Produkt besteht aus einem Gemisch der Strukturisomeren (A) und (B). Das Produkt enthält nahezu keine Verunreinigungen und ist genügend rein, um als Farbstoff eingesetzt zu werden. Das Produkt kann durch fraktionierte Umkristallisation aus Benzol in die Isomeren (A) und (B) getrennt werden. Das Isomer (A) ist in Benzol weniger löslich als das Isomer (B).

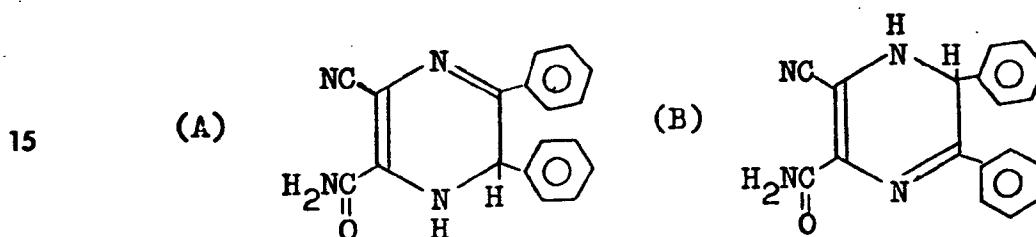
Die Verbindung (A) wird in reiner Form durch Umkristallisation aus Nitromethan in einer Ausbeute von 10 % der Theorie erhalten. Es werden nadelähnliche gelbe Kristalle vom F. 224 bis 225°C erhalten, die grün fluoreszieren. Im IR-Spektrum von (A) zeigt sich die Gegenwart der Säureamidgruppe (3420, 3170 und 1665 cm^{-1}) und die Gegenwart einer Cyangruppe (2215 cm^{-1}). Das NMR-Spektrum von (A) zeigt die Gegenwart einer -NH-CH=Gruppe (0,78 τ^d und 3,60 τ^d) und die Gegenwart beider Phenylgruppen, von denen die eine in Konjugation mit der -C=N-Bindung steht.

Die Verbindung (B) wird in reiner Form durch Umkristallisation aus einem Gemisch von Äthylacetat und n-Hexan in einer

1 Ausbeute von 88 % d. Th. erhalten. Das Isomer (B) fällt in
gelben Kristallen vom F. 190 bis 192°C an, und es zeigt im
UV-Licht eine leuchtend gelbe Fluoreszenz; vgl. Tabelle XI.
Im IR-Absorptionsspektrum von (B) zeigt sich die Gegenwart
5 der Amidgruppe (3460, 3340 und 1700 cm^{-1}) und die Gegenwart
der Cyangruppe (2200 cm^{-1}). Das NMR-Spektrum von (B) zeigt
die Gegenwart ähnlich substituierter Gruppen wie beim Iso-
mer (A), doch ist die Stellung der Absorptionsmaxima etwas
verschoben, im Vergleich zu denen der Verbindung (A).

10

Aus den vorstehenden Ergebnissen ergibt sich für das Isomer
(A) und (B) folgende Strukturformel:

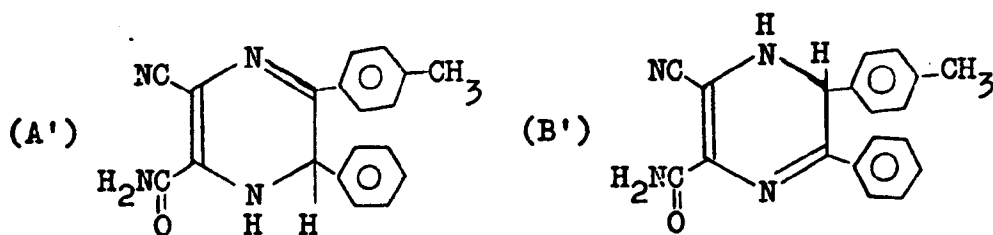


20

Beispiel 6

Gemäß Beispiel 5 wird das in Beispiel 3 hergestellte
Carboxamid umgesetzt. Es wird ein Gemisch der Verbindungen
(A') in einer Ausbeute von 10 % und der Verbindung (B') in
einer Ausbeute von 88 % erhalten:

25



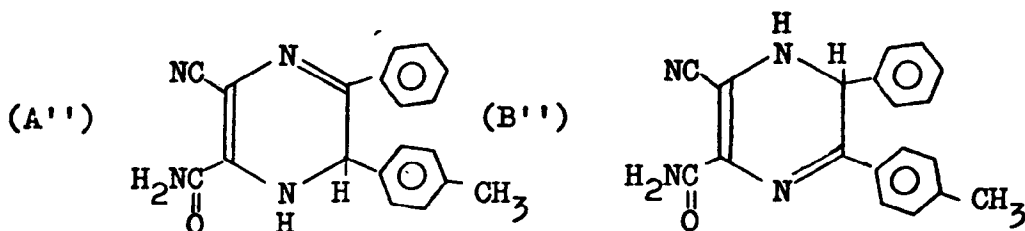
1 Die Verbindung (A') wird in reiner Form durch Umkristallisa-
tion aus Nitromethan erhalten. Die Verbindung fällt in gel-
ben Nadeln vom F. 225 bis 226°C an. Sie zeigt grüne
Fluoreszenz; vgl. Tabelle XI. Im IR-Spektrum der Verbindung
5 zeigt sich eine Bande bei 1667 cm⁻¹, die der Amidocarbonyl-
gruppe zuzuordnen ist.

Die Verbindung (B') wird in reiner Form durch Umkristalli-
sieren aus einem Gemisch von Äthylacetat und n-Hexan erhal-
10 ten. Die gelben Kristalle schmelzen bei 202 bis 205°C und
zeigen im UV-Licht eine helle Fluoreszenz; vgl. Tabelle XI.
Im IR-Absorptionsspektrum der Verbindung (B') zeigt sich
eine Bande bei 1785 cm⁻¹, die der Amidocarbonylgruppe zuge-
ordnet wird.

15

Beispiel 7

Gemäß Beispiel 5 wird das in Beispiel 4 erhaltene Carboxamid
umgesetzt. Es wird ein Gemisch der Verbindung (A'') in einer
Ausbeute von 20 % und der Verbindung (B'') in einer Ausbeute
20 von etwa 70 % erhalten.



Die Verbindung (A'') wird in reiner Form durch Umkristalli-
sieren aus Nitromethan erhalten. Die gelben Nadeln schmel-
zen bei 230 bis 232°C (Zers.). Sie zeigen grüne Fluoreszenz;

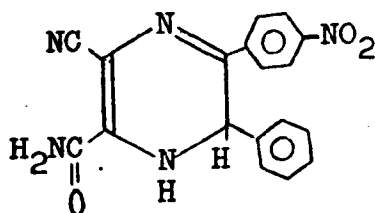
- 1 vgl. Tabelle XI. Die Verbindung (A") zeigt im IR-Absorptions-
spektrum eine Bande bei 1665 cm^{-1} , die der Gegenwart der
Säureamidgruppe zugeordnet wird.
- 5 Die Verbindung (B") wird in reiner Form durch Umkristalli-
sation aus einem Gemisch von Äthylacetat und n-Hexan erhal-
ten. Es werden gelbe feine Kristalle vom F. 181 bis 184°C
(Zers.) erhalten, die im UV-Licht eine leuchtende Fluores-
zenz zeigen. Im IR-Absorptionsspektrum der Verbindung (B")
10 tritt eine Bande bei 1693 cm^{-1} auf, die der Säureamidgruppe
zugeordnet wird.

B e i s p i e l 8

- Ein Gemisch von $3,0\text{ g}$ ($0,0153\text{ Mol}$) Benzyldiamino-
15 maleinsäuredinitril, $2,6\text{ g}$ ($0,0171\text{ Mol}$) p-Nitrobenzaldehyd
und 50 ml Acetonitril wird in einem Eisbad abgekühlt und
innerhalb 10 Minuten tropfenweise mit $1,6\text{ g}$ ($0,016\text{ Mol}$)
Triäthylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich
augenblicklich gelb, und es entsteht eine Fällung. Das Ge-
20 misch wird eine weitere Stunde unter Eiskühlung gerührt.
Sodann wird die entstandene Fällung abfiltriert und der
Filterrückstand mit Äthanol gewaschen und getrocknet. Es
werden $4,1\text{ g}$ ($77,2\text{ \% d. Th.}$) gelbe Kristalle erhalten. Nach
dem Umkristallisieren aus Nitromethan werden feine gelbe
25 Kristalle vom F. 253 bis 255°C (Zers.) erhalten. Das IR-Ab-
sorptionsspektrum der Verbindung als Kaliumbromid-Pressling
zeigt folgende Banden: 3380 , 3170 , 2220 , 1662 cm^{-1} und wei-
tere Banden. Das NMR-Spektrum der Verbindung zeigt folgende

1 Maxima: 0,6 τ (Dublett, 2H), 1,6 τ (doppeltes Dublett, 5H),
2,68 τ (Multipllett 7H) und 3,77 τ (Dublett, 1H). Das Massen-
spektrum (200°C, 70 eV) der Verbindung zeigt folgende Peaks
(nachstehend werden die Werte für m/e, die relative Festig-
5 keit in Prozent und die Zuordnung nacheinander gegeben):
347, 19, M⁺; 346, 16 (M-H)⁺; 345, 100, (M-2H)⁺ und andere
Peaks. Aus den erhaltenen Werten ergibt sich für die Verbin-
dung folgende Strukturformel:

10

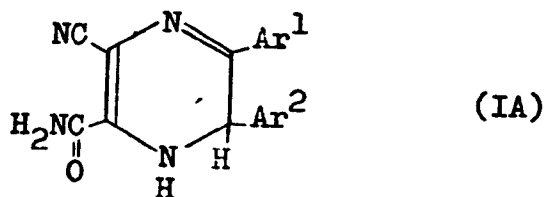


15

B e i s p i e l e 9 bis 13

Gemäß Beispiel 8 werden die nachstehend angegebenen 1,2-Di-
hydropyrazin-Derivate hergestellt. Die Ergebnisse sind in
Tabelle I zusammengefaßt. Die Eigenschaften der Verbindungen
sind in Tabelle II angegeben.

20



25

Tabelle I

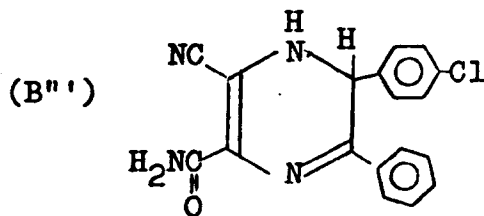
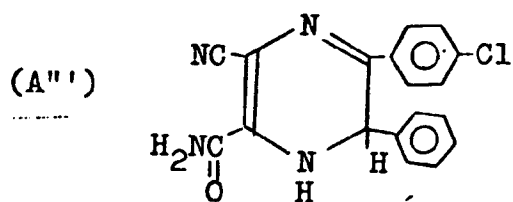
Beispiel	Reaktionsteilnehmer		Ausbeute, %	Produkt	
	Schiff-Base	Aldehyd		Ar ¹	Ar ²
9			72		
10	"		53		
11	"		76		
12	"		71		
13			60		

Tabelle II

Beispiel	F., °C	Aussehen
9	204 - 206 (Zers.)	gelbes Pulver
10	220 - 222 (Zers.)	gelbe Plättchen
11	240 - 241 (Zers.)	gelbes Pulver
12	203 - 204 (Zers.)	gelbes Pulver
13	242 - 246 (Zers.)	gelbes Pulver

B e i s p i e l 14

Gemäß Beispiel 8 wird Benzylidendiaminomaleinsäuredinitril mit p-Chlorbenzaldehyd umgesetzt. Es wird ein Gemisch der Verbindungen (A'') und (B'') erhalten:



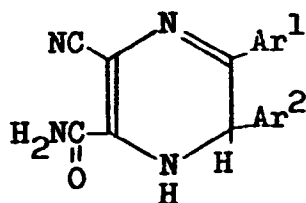
Die Ausbeuten und Schmelzpunkte der Verbindungen sind in Tabelle III zusammengefaßt.

Tabelle III

	(A'')	(B'')
Ausbeute, %	37	56
F., °C	250-253	173-174

B e i s p i e l e 15 bis 28

Gemäß Beispiel 8 werden Verbindungen der allgemeinen Formel IA hergestellt. Die Ergebnisse und die physikalischen Konstanten der Verbindungen sind in den Tabellen IV und V zusammengefaßt:



(IA)

Tabelle IV

Bei- spiel	Reaktionsteilnehmer		Aus- beute, %	Produkt	
	Schiff-Base	Aldehyd		Ar ¹	Ar ²
15			13		
16			6		
17			47		
18			78		
19			93		

Tabelle IV - Fortsetzung

20			72		
21			83		
22			20		
23			95		
24			63		
25			88		

Tabelle V

Beispiel	F. °C (Zers.)
15	249 - 250
16	224 - 225
17	205 - 207
18	252 - 253
19	262 - 263
20	263 - 264
21	251 - 252
22	239 - 240
23	240 - 241
24	258 - 259
25	209 - 210
26	255 - 266
27	215 - 217
28	215 - 216

B e i s p i e l e 29 bis 32

Gemäß Beispiel 8 werden Verbindungen der allgemeinen Formel IB hergestellt. Die Ergebnisse und physikalischen Konstanten sind in Tabelle VI und VII zusammengefaßt.

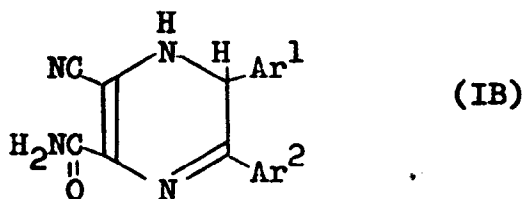
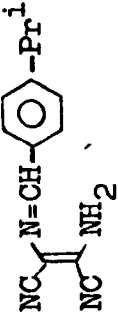
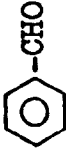


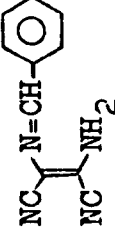



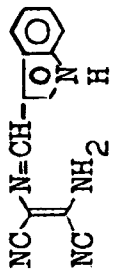
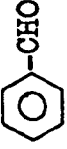

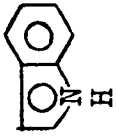
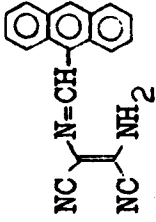
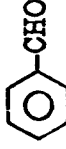

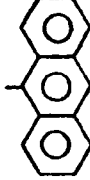


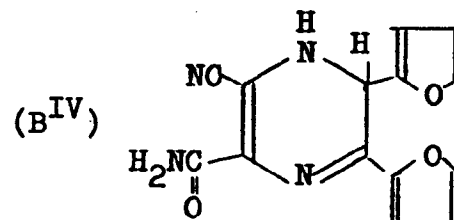
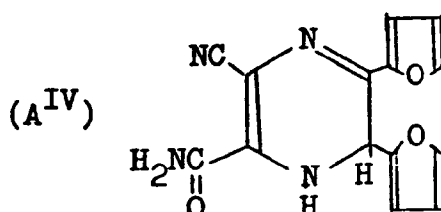
Tabelle VI

Bei- spiel	Reaktionsteilnehmer		Aus- beute, %	Produkt	
	Schiff-Base	Aldehyd		Ar ¹	Ar ²
29			70		
30			89		
31			90		
32			91		

Beispiel	F., °C (Zers.)
29	175 - 176
30	180 - 181,5
31	197 - 198
32	190

Beispiel 33

Gemäß Beispiel 8 wird Furfurylidendiaminomaleinsäuredinitril mit Furfural umgesetzt. Es wird ein Gemisch der Verbindungen A^{IV} und B^{IV} erhalten:



Die Ausbeuten und physikalischen Daten sind in Tabelle VIII zusammengefaßt.

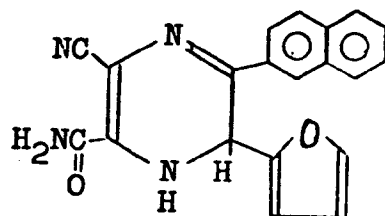
Tabelle VIII

	A ^{IV}	B ^{IV}
Ausbeute, %	10	66
F., °C	224 - 226	197 - 198

Beispiel 34

Ein Gemisch von 9,3 g (0,05 Mol) Furfurylidendiaminomaleinsäuredinitril, 8,6 g (0,055 Mol) β -Naphthaldehyd und 60 ml Methanol wird auf unterhalb 0°C abgekühlt und innerhalb 5 Mi-

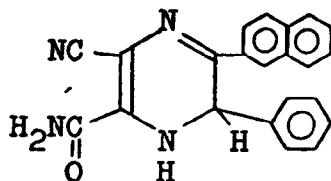
1 nuten tropfenweise mit 5,1 g (0,051 Mol) Triäthylamin ver-
setzt. Danach wird das Gemisch 30 Minuten bei einer Tempe-
ratur unterhalb 0°C und weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur
gerührt. Die entstandene Fällung wird abfiltriert, mit
5 100 ml Methanol gewaschen und getrocknet. Es wird in 41,5pro-
zentiger Ausbeute ein Produkt folgender Strukturformel er-
halten:



Die Verbindung schmilzt bei 144 bis 147°C.

Beispiel 35

Gemäß Beispiel 34 wird Benzylidendiaminomaleinsäuredinitril
mit β -Naphthaldehyd umgesetzt. Es wird in 71prozentiger Aus-
beute eine Verbindung folgender Strukturformel und vom
F. 156 bis 158°C erhalten:



Beispiel 36

Beispiel 5 wird mit den in Tabelle IX angegebenen Lösungs-
mitteln anstelle von Dimethylsulfoxid und unter verschiede-
nen Bedingungen wiederholt. Die Reaktionsbedingungen und die

1 Ergebnisse sind in Tabelle IX zusammengefaßt.

Tabelle IX

5	Lösungsmittel	Konzentration, g/ml	T., °C	Zeit, Std.	Verbindung (A)	Verbindung (B)
					Ausbeute, %	Ausbeute, %
	Benzol	1	80	17,5	16	63
	Äthylacetat	1	80	7,0	20	70
	Nitromethan	1	80	2,0	73	
	Acetonitril	1	80	2,0	88	
10	Äthanol	1	78	2,5	46	
	Dimethylsulfoxid	10	90	0,67	92	
	Dimethylformamid	10	80	2,0	20	65

B e i s p i e l 37

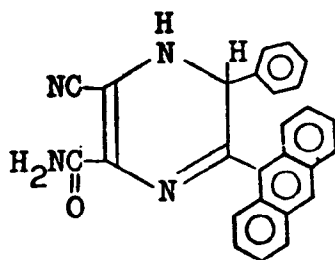
15 3,0 g der durch Kondensation von Anthracen-9-aldehyd mit Diaminomaleinsäuredinitril erhaltenen Schiff-Base und 25 ml Benzaldehyd werden in 25 ml Methanol gelöst. Die Lösung wird im Eisbad gekühlt und mit 1 ml Triäthylamin versetzt. Nach 1stündigem Rühren im Eisbad werden die entstandenen orange-
20 farbenen Kristalle abfiltriert und aus Methyläthylketon umkristallisiert. Die Verbindung schmilzt bei 190°C. Im IR-Absorptionsspektrum tritt bei 1697 cm⁻¹ die Carbonylbande auf.

Massenspektrum: M⁺ 402 (ber.: 402,46);

25 NMR-Spektrum: =CH-NH- (1,09τ und 4,43τ).

Die Verbindung hat vermutlich folgende Strukturformel:

42



Beispiel 38

3 g 5,6-Diphenyl-2,3-dicyanpyrazin in 150 ml Äthanol werden mit einer Lösung von 0,2 g Natriummolybdat in 30 ml Wasser versetzt. Das Gemisch wird gerührt und innerhalb 10 Minuten unter Wasserkühlung mit 10 ml einer 30prozentigen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch unter Kühlung stengelassen. Die entstandenen farblosen nadelförmigen Kristalle werden abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Die Kristalle werden in 200 ml Methanol gelöst, mit 0,5 g Natriumborhydrid bei Raumtemperatur versetzt und unter Eiskühlung einige Zeit gerührt. Sodann wird das Reaktionsgemisch in 500 ml Wasser gegossen. Die entstandenen gelben Kristalle werden abfiltriert, und der Filtrerrückstand wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es werden 2,1 g gelbe Kristalle erhalten, die in jeder Hinsicht identisch sind mit der in Beispiel 5 hergestellten Verbindung. Das Produkt besteht somit aus einem Gemisch der Isomeren (A) und (B).

1

B e i s p i e l 39

In Tabelle X sind die Absorptionsmaxima und die Extinktionswerte der in Beispiel 5 bis 12 hergestellten Verbindungen zusammengefaßt. In Tabelle XI sind die Erregungswellenlängen und die Fluoreszenzwellenlängen der gemäß Beispiel 5
5 bis 12 hergestellten Verbindungen zusammengefaßt.

Tabelle X

10	Verbindungen	λ_{\max} in m μ ($E_{\max} \times 10^3$) in CH ₃ OH	
		UV-Bereich	sichtbarer Bereich
	Beisp. 5 A	261,5 (21,8)	383 (11,1)
	5 B	254 (17,4)	386 (9,39)
	6 A'	272,5 (37,3)	390 (20,3)
15	6 B'	254 (17,8)	386 (9,24)
	7 A''	262,5 (15,2)	390 (7,59)
	7 B''	265 (18,35)	380 (10,5)
	8	260 (22,4)	430 (14,4)
	9	260 (21)	380 (7,0)
20	10	252 (33)	399 (11)
	11	265 (22)	409 (11)
	12	256 (17)	409 (8,0)

25

Tabelle XI

Verbindungen	Erregungswellenlänge (m μ)	Fluoreszenz-Wellenlänge (m μ)
Beisp. 5 A	388	508
5 B	386	506
6 A'	390	505
6 B'	386	507
7 A''	390	507
7 B''	386	506
8	269	435
9	260	427
10	252	512
11	265	538
12	256	525

Anm.: Für die Messungen werden die Verbindungen in Methanol gelöst.

B e i s p i e l 40

20 Einige erfindungsgemäß hergestellte Verbindungen werden auf ihre Farbtön-,/Lösungsmittelbeständigkeit und Wasserbeständigkeit nach der Japanischen Industrieprüfnorm K-5101 untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle XII zusammengefaßt.

Tabelle XII

1

Bei- spiel	Farbton	Beständig- keit gegen Lösungs- mittel *	Beständig- keit gegen Wasser *
5	1 grünstichig-gelb	2 - 3	5
	3 grünstichig-gelb	2 - 3	5
	5 brilliant grünstichig gelb	4 - 5	5
	6 hellgelb	3	5
	7 hellgelb	3	5
10	8 Brilliantgelb	4	5
	9 gelb	4	5
	10 gelb	3 - 4	5
	11 brilliantgelb	2 - 3	5
	12 brilliäntgelb	3	5
15	13 brilliantgelb	2 - 3	5
	22 grünstichig-gelb	2	5
	27 hellbraun	2	5

Anm.: *) 1 niedrigster Wert; 5 höchster Wert.

20

B e i s p i e l 41

Gemäß Japanischer Industrieprüfnorm K-5101 wird die Lichtecht-
heit und Färbekraft einiger erfindungsgemäß hergestellter Ver-
bindungen untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle XIII zu-
sammengefaßt.

25

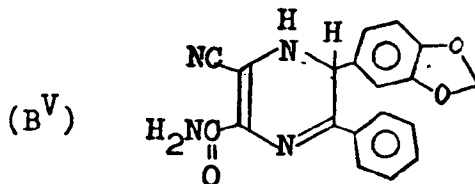
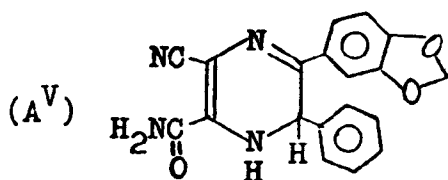
Tabelle XIII

Beispiel	Lichtehttheit * Pigmentkonzentration		Färbekraft
	hoch	niedrig	
1	2 - 3	1 - 2	schlecht
3	2 - 3	1 - 2	schlecht
5	8	7 - 8	gut
6	7 - 8	5 - 6	mäßig
8	8	7 - 8	ausgezeichnet

Anm.: * Nach 24-stündiger Bestrahlung in einem Fade-O-meter;
1 niedrigster Wert, 8 höchster Wert.

B e i s p i e l 42

Gemäß Beispiel 8 wird Benzylidendiaminomaleinsäuredinitril mit 3,4-Methylenedioxybenzaldehyd umgesetzt. Es wird ein Gemisch der Verbindungen (A^V) und (B^V) erhalten.



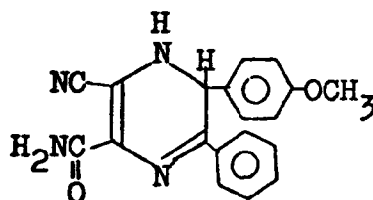
In Tabelle XIV sind die Ausbeuten und Schmelzpunkte der Verbindungen angegeben.

Tabelle XIV

	(A ^V)	(B ^V)
Ausbeute, %	9	83
F., °C	262-264	215-217

B e i s p i e l 43

Gemäß Beispiel 8 wird Benzylidendiaminomaleinsäuredinitril mit Anisaldehyd umgesetzt. Es wird in 86prozentiger Ausbeute das 5-p-Methoxy-6-phenyl-3-cyan-1,6-dihydropyrazin-2-carboxamid der nachstehend angegebenen Formel erhalten. Die Verbindung schmilzt bei 197 bis 199°C unter Zersetzung.



809807/0819